

ALKALINE PHENOLIC RESIN ADHESIVE FOR TERMITE-PREVENTIVE PLYWOOD PRODUCTION

Patent number: JP3047102
Publication date: 1991-02-28
Inventor: OGURA HIROSHI; TAKEMURA ICHIRO
Applicant: TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD
Classification:
- International: A01N25/00
- european:
Application number: JP19900099575 19900416
Priority number(s): JP19900099575 19900416; JP19890099625 19890419

Report a data error here

Abstract of JP3047102

PURPOSE: To provide the title adhesive capable of giving plywoods excellent in both stability and bond strength, comprising a water-based alkaline phenolic resin adhesive and a lubricant which is prepared by dissolving an organophosphorus insecticide and/or pyrethrin-based insecticide in a water-insoluble organic solvent so as to effect a specified concentration. **CONSTITUTION:** The objective adhesive comprising (A) a lubricant-type termite preventive prepared by dissolving (1) an organophosphorus insecticide (pref. phoxim) and/or a pyrethrin-based insecticide (pref. permethrin) in (2) a water-insoluble organic solvent with a solubility to water of ≤ 1.0 (pref. ≤ 0.1) at 25 deg.C so as to effect a concentration 5-30wt.% and (B) a water-based alkaline phenolic resin adhesive with a pH pref. 10-13 curable at 120-150 deg.C. The present adhesive is such that said insecticide(s) can be stably retained even under hot pressing conditions at which plywoods are produced and termite-preventive plywoods excellent in bond strength can be produced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) ● 平3-47102

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 25/00識別記号
1 0 1庁内整理番号
7043-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤

⑮ 特 願 平2-99575

⑯ 出 願 平2(1990)4月16日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)4月19日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-99625

⑳ 発 明 者 小 椋 紘 兵庫県川西市東多田字西浦391番地の17

㉑ 発 明 者 竹 村 一 郎 大阪府箕面市坊島1丁目5番16号

㉒ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

㉓ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 有機リン系殺虫剤及びピレスリン系殺虫剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の殺虫剤を水不溶性有機溶剤に5～30重量%の範囲にて溶解させてなる油剤と、

(b) 水性アルカリ性フェノール樹脂接着剤とからなることを特徴とする防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤。

(2) 有機リン系殺虫剤がホキシムであることを特徴とする請求項第1項記載の防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤。

(3) ピレスリン系殺虫剤がパーメスリンであることを特徴とする請求項第1項記載の防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤。

(4) 水性アルカリ性フェノール樹脂接着剤が10～13のpHを有すると共に、120～15

0℃の温度で硬化する接着剤であることを特徴とする請求項第1項記載の防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤に関する。

従来の技術

一般に、合板は、ラワン、アビトン、カブール、ブナ、シナ、ベイマツ等の単板を尿素系、メラミン系、フェノール系等木材用接着剤にて貼り合わせ、これを加圧加熱することによつて製造されている。

従来、かかる合板に防蟻性を付与する方法としては、用いる接着剤に防蟻剤を混入する方法、単板を合板に成形した後、合板の表面に防蟻剤を塗布したり、或いは合板中に加圧注入する方法、単板に防蟻処理を施す方法等が知られている。これらの方法のなかでは、最初の方法によれば、予め防蟻剤を混合した接着剤を単板に塗布し、この単

板を積層し、貼り合わせ、冷間で加圧、放置した後、加圧加熱して、合板を製造するので、従来の合板製造工程以外に熱処理工程を必要とする他の方法に比べて、生産性にすぐれ、更に、得られる合板の品質もすぐれている。

他方、従来、例えば、デイルドリン、アルドリン、クロルデン等の有機塩素系殺虫剤、CCA剤（銅・クロム・ヒ素剤）、CFK剤（銅・フッ素・クロム剤）等の無機定着型の化合物が防蟻剤として知られている。しかし、かかる防蟻剤は、人畜に対する毒性を有するほか、環境汚染を引き起こすおそれもあるので、一部については、その使用が禁止され、或いは制限されている。例えば、デイルドリンやアルドリン、クロルデン等の有機塩素系防蟻剤は、防蟻性にはすぐれるものの、人畜に対する毒性が大きく、しかも、難分解性と蓄積性とを有するところから、環境汚染が懸念されて、我が国では特定化学物質として、その使用が禁止されている。

そこで、近年は、比較的低毒性であり、且つ、

環境汚染のおそれの少ないホキシム、クロルピリホス等の有機リン系殺虫剤や、プロボキサール、バツサ等のカルバメート系殺虫剤が用いられるに至っている。

例えば、特開昭60-56906号公報には、ホキシムと共に、共力剤として1,1,1,2,6,7,7-七オクタクロロ-4-オキサヘプタンを必須成分として含む油剤型の防蟻剤が開示されている。また、既に、防蟻合板製造用の接着剤も知られており、例えば、特開昭62-16402号公報には、木材防腐剤として知られているN-ジクロヘキシル-N-メトキシ-2,5-ジメチル-3-フランカルボキサミドと前記共力剤とを必須成分とする油剤をフェノール樹脂接着剤に混合してなる防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤が開示されている。

一般に、防蟻剤は、殺蟻効果の持続性と人畜に対する安全性を有することが要求される。上記有機リン系殺虫剤やカルバメート系殺虫剤は、すぐれた殺蟻効力を有するが、反面、光や熱によつて

容易に分解するので、いずれも長期間にわたる効力の持続性に欠ける。

そこで、ピレスリン系殺虫剤を防蟻剤として用いることも一部で提案されている。ピレスリンは、人畜に対する毒性は低いものの、殺蟻効力の持続性に乏しい。アレスリン、レスメスリン等の合成ピレスリンも、同様に、殺蟻効力の持続性に乏しい。

更に、上記した有機リン系及びピレスリン系殺虫剤は、これを接着剤に混入し、合板の製造に用いる場合、接着剤として尿素系又はメラミン系接着剤を用いるときは、殺虫剤の分解等の劣化は認められないが、水性アルカリ性フェノール樹脂接着剤の場合には、殺虫剤がこの接着剤におけるアルカリと反応して劣化し、防蟻効果が低下することが多い。

発明が解決しようとする課題

そこで、本発明者らは、水性アルカリ性フェノール樹脂接着剤を用いる合板製造において、この接着剤と共に用いることができる安定な防蟻剤を

得るべく鋭意研究した結果、有機リン系殺虫剤又はピレスリン系殺虫剤を水不溶性有機溶剤に所定濃度にて溶解させてなる油剤型の防蟻剤は、水性アルカリ性フェノール樹脂接着剤と共に用いられても、高い安定性を有すると共に、接着強度にすぐれる合板を与えることを見出して、本発明に至つたものである。

従つて、本発明は、防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明による防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤は、

(a) 有機リン系殺虫剤及びピレスリン系殺虫剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の殺虫剤を水不溶性有機溶剤に5～30重量%の範囲にて溶解させてなる油剤と、

(b) 水性アルカリ性フェノール樹脂接着剤とからなることを特徴とする。

本発明において用いる有機リン系殺虫剤として

は、例えば、ホキシム エニトロチオン、ピリダフェンチオン、クロ リフオス、テトラクロルビンホス、イソキサチオン、イソフェンフオス、プロチオフオス、ピラクロフオス、ダイアジノン等を挙げることができる。また、ピレスリン系殺虫剤としては、アレスリン、レスメスリン、フタルスリン、パーメスリン(3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシフェニル)メチルエステル)、シベルメスリン、デカメスリン、シハロメスリン、トラロメスリン、サイフルスリン(3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸シアノ(4-フルオロ-3-フェノキシフェニル)メチルエステル)、フルスリネート、フルバリネート、シクロプロスリン、フェンバレレート、エトフェンプロックス等を挙げることができる。

本発明においては、特に、上記した有機リン系殺虫剤のなかでは、ホキシムが好ましく、また、上記したピレスロイド系殺虫剤のなかでは、パー

ルミニウム、N-シクロヘキシル-N-メトキシ-2,5-ジメチルフラン-3-カルボキサミド、1-{(2-(2,4-ジクロロフェニル)-1,3-ジオキサラン-2-イル)-メチル}-1H-2,2,4-トリアゾール、4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマール、3-ブロモ-2,3-ジヨード-2-プロペニルエチルカルボナート、N-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N,N-7-ジメチル-N-フェニルスルファミド等の木材防腐剤、チアベンダゾール(TBZ)等の木材防黴剤、忌避剤、効力増強剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、乳化剤、アルキド樹脂、アクリル樹脂等の樹脂類、着色剤、増粘剤、消臭剤、芳香剤等を必要に応じて用いることができる。

本発明によれば、前記殺虫剤は、油剤型の防蟻剤において、5~30重量%の範囲で含有される。この油剤型の防蟻剤における殺虫剤の含有量が5重量%よりも少ないときは、防蟻合板を製造するためには、大量の防蟻剤を接着剤に混入することが必要となり、得られる合板における接着強度を

メスリンが好ましい。

本発明において、前記油剤型の防蟻剤は、上記したような殺虫剤を水不溶性の有機溶剤に所定濃度にて溶解させて得られる。本発明において用いられる水不溶性の有機溶剤は、25℃における水に対する溶解度が1.0%以下、好ましくは0.1%以下のものである。かかる有機溶剤としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、有機カルボン酸エステル等が用いられる。これら有機溶剤は単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

本発明による防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤は、上記した油剤型の防蟻剤と水性のアルカリ性フェノール樹脂接着剤とを混合することによって得ることができる。

本発明による防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤は、上記した油剤型の防蟻剤と共に、必要に応じて、種々の添加剤を含有していてもよい。かかる添加剤としては、例えば、トリス(N-ニトロソ-N-シクロヘキシルアゼニウムジオキシア

低下させる。

殺虫剤をそのままにて水性のアルカリ性フェノール樹脂接着剤に混合すれば、前述したように、殺虫剤は、接着剤の高いpH値のために分解する。しかし、殺虫剤が水性接着剤中に油剤の形態で含まれるときは、殺虫剤は、水性接着剤と直接に接触することから保護されるので、分解を免れる。しかし、殺虫剤量が油剤型の防蟻剤において30重量%を越えるときは、殺虫剤の水性接着剤からの保護が十分でないために、殺虫剤は分解される。

本発明において、水性アルカリ性フェノール樹脂としては、フェノールとホルムアルデヒドとをアルカリ性触媒の存在下に反応させて得られる水溶性樹脂であればいかなるものでもよいが、特に、そのpHが10~13であつて、120~150℃に加熱することにより硬化するものを用いた場合に、望ましい結果を得ることができる。

本発明の防蟻合板製造用アルカリ性フェノール樹脂接着剤における油剤型の防蟻剤の配合割合は、接着剤の種類等により異なるが、通常0.5~2.0

重量%、好ましくは10重量%である。

防蟻合板の製造においては、前記油剤型の防蟻剤は、合板1㎡当りに前記殺虫剤が100～1500g、好ましくは300～1200gとなるような割合にて、アルカリ性フェノール樹脂接着剤に混合されて、適用される。油剤型の防蟻剤の適用量が合板1㎡当り、100gよりも少ないときは、十分な防蟻性を有する合板を得ることができず、他方、適用量が1500gを越えるときは、用いる接着剤によつては、接着性能を低下させる発明の効果

以上のように、本発明による防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤によれば、水性アルカリ性接着剤の存在下にも、合板が製造される加圧加熱条件下において、有機リン系殺虫剤及びピレスリン系殺虫剤が安定に保持されており、接着強度にすぐれた防蟻合板を製造することができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるもので

実施例 4

ホキシム15部とノニルフエノールーエチレンオキサイド付加体（花王製エマルゲン909、エチレンオキサイド付加モル数9、HLB12.4）3部を芳香族系石油溶剤82部に溶解させて、ホキシム15%油剤を調製した。

比較例 1

ホキシム25部、スチリルフエノールーエチレンオキサイド付加体（花王製エマルゲンA-60、エチレンオキサイド付加モル数13、HLB12.8、以下、同じ。）3部及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム3部を芳香族系石油溶剤69部に混合して、ホキシム25%乳剤を調製した。

比較例 2

ホキシム50部、スチリルフエノールーエチレンオキサイド付加体3部及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム3部を芳香族系石油溶剤44部に混合して、ホキシム50%乳剤を調製した。

比較例 3

はない。

以下に用いた芳香族系石油溶剤は、ソルベツソ150（エクソン社製、芳香族含量98.7%、比重0.89、沸点188～209℃、25℃における水に対する溶解度300ppm以下）であり、脂肪族系石油溶剤は、エクソンソルベントNo.7（エクソン社製、芳香族含量19%、比重0.81、沸点202～265℃、25℃における水に対する溶解度300ppm以下）である。尚、以下において、部は重量部を示す。

実施例 1

ホキシム20部を芳香族系石油溶剤80部に溶解させて、ホキシム20%油剤を調製した。

実施例 2

ホキシム25部を脂肪族系石油溶剤と芳香族系石油溶剤の混合溶剤（混合比70/30）75部に溶解させて、ホキシム25%油剤を調製した。

実施例 3

ホキシム15部を芳香族系石油溶剤85部に溶解させて、ホキシム15%油剤を調製した。

ホキシム10部、スチリルフエノールーエチレンオキサイド付加体3部及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム3部を芳香族系石油溶剤84部に混合して、ホキシム10%乳剤を調製した。

試験例 1

pH10.7のアルカリ性フェノール樹脂（大鹿振興製ディアノール7）100部、小麦粉7部、増強剤4部及び前記実施例及び比較例にて得たそれぞれの油剤型又は乳剤としての防蟻剤の所定量を十分に攪拌混合して、pH10.5の防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤を調製した。

この接着剤を1枚のラワン単板の両面に350g/㎡の割合にて塗布した後、厚さ1-3-1mm構成、3プライ合板を圧力10kg/cm²で30分間冷圧し、次いで、温度135℃、圧力10kg/cm²で200秒間熱圧して製造した。かかる条件によれば、合板のホキシム含有量は、1kg/㎡であつた。

以上のようにして製造したそれぞれの合板について、ホキシム回収率及び日本農林規格の構造用

合板についての剪断強度を測定した結果を併せて第1表に示す。

前述したように、一般に、水性アルカリ性フェノール樹脂は、pHが高いので、殺虫剤をこのような接着剤と混合すると、殺虫剤が分解する。しかしながら、本発明による防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤においては、殺虫剤は、水不溶性の有機溶剤に溶解された油剤の形態にて接着剤に含まれており、殺虫剤は、水性接着剤から保護されているので、その分解が抑制される。従つて、上記ホキシム回収率は、合板における防蟻効果の指標であり、ホキシムの分解率が小さいほど、ホキシムの回収率が大きく、かくして、合板の防蟻効果が大きい。

第1表に示す結果から明らかなように、本発明による油剤型の防蟻剤を含む接着剤を用いるとき、ホキシムの回収率が高く、且つ、高い接着強度を有する合板を得ることができる。

実施例5

パーメスリン10部を芳香族系石油溶剤90部

に溶解させてパーメスリン10%油剤を調製した。

実施例6

パーメスリン5部とホキシム15部とを脂肪族系石油溶剤と芳香族系石油溶剤の混合溶剤（混合比70/10）80部に溶解させて、殺虫剤量20%油剤を調製した。

試験例2

pH10.7のアルカリ性フェノール樹脂（住友デュレズ燐製PR-51341）100部、小麦粉8部、増強剤4部、水7部及び上記実施例5又は6にて得たそれぞれの油剤型の防蟻剤6.9部を十分に攪拌混合して、pH10.5の防蟻合板製造用フェノール樹脂接着剤を調製した。

この接着剤を1枚のセラヤ単板（30cm×30cm×1.8mm（厚さ））の両面に38gを塗布した後、これを心材として、2枚のセラヤ単板と共に3枚重ねにし、圧力10kg/cm²、温度30℃で17分間冷圧し、次いで、圧力8kg/cm²、温度120℃で270秒間熱圧して、3プライ合板を製造した。

第1表

	防 蟻 剤		ホキシム回収率 (%)	剪 断 強 度 (Kgf/cm ²)	
	ホキシム (%)	剤 形		常 態	煮 沸 後 戻 し
実施例 1	20	油 剤	56.5	8.1	7.9
	25	油 剤	45.9	8.4	7.9
	15	油 剤	65.4	8.2	8.0
	15	油 剤	70.2	8.3	8.5
比較例 1	25	乳 剤	25.5	7.9	8.1
	50	乳 剤	6.1	8.1	7.9
	10	乳 剤	10.5	8.0	7.9
無 処 理				8.0	7.9

第2表

	殺虫剤	殺虫剤回収率 (%)	剪断強度 (kgf/cm ²)	
			常態	煮沸後戻し
実施例5	パーメスリン(10)	85	15.2	12.6
		81	13.0	10.1
		56		

(注)*) 括弧内は油剤中の殺虫剤量を示す。

得られた合板から2 cm×2 cmの試料を採り、粉碎して木粉として、●をメタノール100 ml中に加え、2時間振盪抽出を行なった。得られた抽出液中の殺虫剤量を高速液体クロマトグラフィーにて定量した。結果を第2表に示す。また、日本農林規格の構造用合板についての剪断強度を測定した結果を併せて第2表に示す。

第2表に示す結果から明らかなように、本発明による油剤型の防蟻剤を含む接着剤を用いるとき、殺虫剤の回収率が高く、且つ、高い接着強度を有する合板を得ることができる。

特許出願人 武田薬品工業株式会社
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.